



Ministerstvo životního prostředí

SROVNÁNÍ ČASOVÝCH ŘAD VZORKOVÁNÍ POPS V OVZDUŠÍ A STANOVENÍ DLOUHODOBÝCH TRENDŮ

Jiří Kalina

Podpořeno grantem z Islandu, Lichtenštejska a Norska

Srovnání časových řad aktivního a pasivního vzorkování

Obsah

1. metody vzorkování ovzduší, technologické rozdíly,
2. charakterizace naměřených dat včetně určení zdrojů nevysvětlené variability,
3. metodika fyzikálně-chemického modelu pro přepočítání výsledků pasivního vzorkování na vzdušné koncentrace,
4. metodika matematicko-statistického zpracování dat, výpočet trendových charakteristik, poločas rozpadu,
5. porovnání výsledků pro jednotlivé datové sady, diskuze.

1. Pasivní a aktivní vzorkování ovzduší

Aktivní vzorkování

- obvykle vzorkování probíhá kratší dobu (řádově hodiny),
- relativně přesné a spolehlivé výsledky,
- vyžaduje zdroj energie,
- poměrně drahé,
- vzorkování v Košeticích 24 h týdně.



Pasivní vzorkování

- dlouhodobější vzorkování (řádově dny) integruje aktuální hladinu znečištění,
- výsledky ovlivněny místními podmínkami,
- méně spolehlivé a přesné,
- výsledky v hPotnostních jednotkách na filtr – pro koncentraci nutný přepoččet,
- levné a jednoduché.



2. Charakterizace datové sady

- Devítiletá časová řada od 11. 10. 2003 do 17. 11. 2012.
- Pro omezení vlivu sezonality zkráceno do 22. 9. 2012.
- Perioda aktivního vzorkování 7 dnů, 24 hodin = cca 600 m³ vzduchu.
- Perioda pasivního vzorkování 28 dnů,
- Pro aktivní vzorkování byl využit přístroj Digitel DPM10/30/00 Environ- sense (průtok vzduchu: 30 m³h⁻¹) s filtrem z křemenných vláken (QFF) (Whatmann, frakce > 2 μm) a PUF filtrem typu N 3038 (Gumotex Břeclav). Hodnoty koncentrací z obou filtrů (QFF a PUF) aktivního vzorkovače byly sečteny.
- Pro pasivní vzorkování (vzorkovače MONET) obdobné PUF filtry o průměru 15 cm, tloušťce 1,5 cm a hustotě 0,0303 gcm⁻³.

2. Seznam měřených parametrů PAHs, OCPs, PCBs

PAHs	OCPs	PCBs
naftalen	α -HCH	PCB 28
acenaftylen	β -HCH	PCB 52
acenaften	γ -HCH	PCB 101
fluoren	p,p'-DDE	PCB 118
fenantren	p,p'-DDD	PCB 137
antracen	p,p'-DDT	PCB 153
fluoranten	pentachlorbenzen (PeCB)	PCB 180
pyren	hexachlorbenzen (HCB)	
benzo(a)antracen		
chrysen		
benzo(b)fluoranten		
benzo(k)fluoranten		
benzo(k)pyren		
indeno(123cd)pyren		
benzo(ghi)perylen		

2. Odlišná granularita vzorkování

Pasivní vzorkování

9 let dlouhá časová řada s 28denní periodou 28denních vzorků

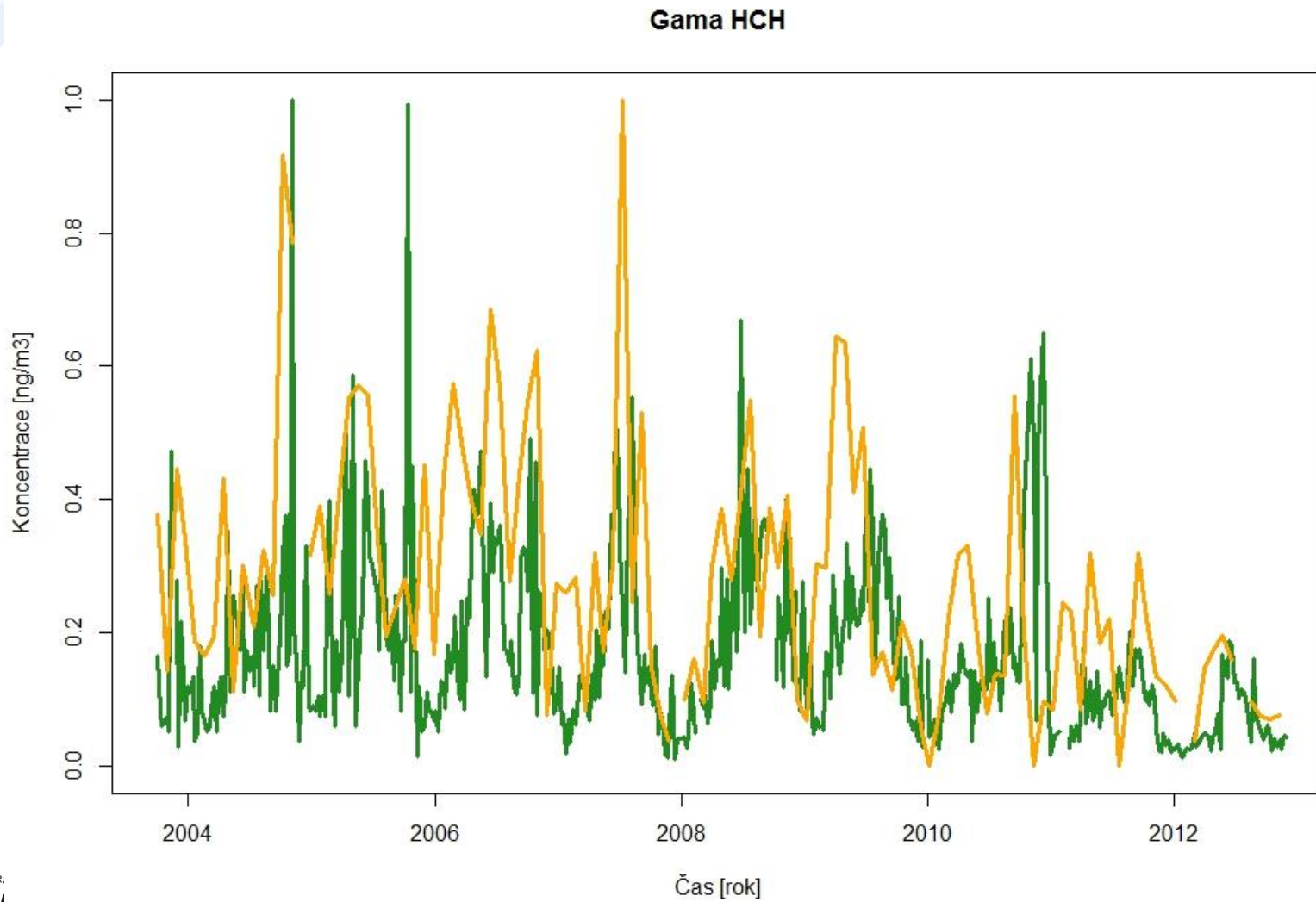


Aktivní vzorkování

9 let dlouhá časová řada s 28denní periodou 28denních vzorků



2. Ukázka časové řady (γ -HCH)



3. Přepočební model GAPS

- Model pro přepočet hodnot pasivního vzorkování na vzdušné koncentrace.
- Vyvinutý Environment Canada pro přepočty pasivních dat ze sítě GAPS.
- Adaptovaný na další typy vzorkovačů (vč. sítě MONET).
- Zohledňuje rozdělovací konstanty vzduch – částice a vzduch – vzorkovač (závislé na teplotě) a efektivitu zachytu částic pasivním vzorkovačem (závisí zejm. na tvaru vzorkovače – diskutabilní parametr).
- Výsledkem modelu je adsorpční funkce (křivka) popisující nasorbované množství polutantu na filtr za daný čas (nutnost zůstat v lineární fázi).

3. Přepočetni model GAPS

ResearchGate

JOIN FOR FREE LOG IN ▾



Tom Harner
Environment Canada

Dataset

2014_GAPS Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes_November 6 2014



Tom Harner

1 FOLLOWER · 47 VIEWS

REFERENCES (0) CITED IN (0)

Data provided are for informational purposes only. Although carefully collected, accuracy cannot be guaranteed. The impact factor represents a rough estimation of the journal's impact factor and does not reflect the actual current impact factor. Publisher conditions are provided by RoMEO. Differing provisions from the publisher's actual policy or licence agreement may be applicable.

DATASET



View

50 DOWNLOADS

Available from

Tom Harner

Mar 3, 2015

DOI: 10.13140/2.1.4145.5044

SIMILAR PUBLICATIONS

Characterization of Two Passive Air Samplers for Per- and Polyfluoroalkyl Substances

Lutz Ahrens, Tom Harner, Mahiba Shoeib, Martina Koblizkova, Eric J Reiner

4. Exponenciální trend – výpočet poločasu rozpadu

- Metoda, která aproximuje realitu lépe než lineární trend.
- Parametrická metoda s relativně dobře zpracovaným teoretickým aparátem, výpočet poločasu rozpadu.
- Je řešením diferenciální rovnice (pro koncentraci):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = A \cdot c$$

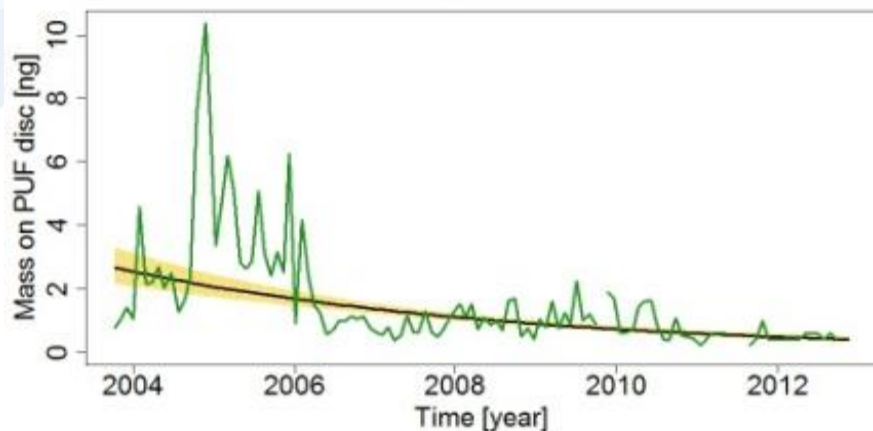
- Předpoklady statistického rozdělení víceméně splněny.
- Problémy se sezonalitou.
- Variantně exponenciální Theil-Senův trendový odhad.
- Výpočet charakteristik metodou nejmenších čtverců.

5. Identifikace a kvantifikace trendu

polutant	Nepřečtené pasivní				Přečtené pasivní				Aktivní vzorkování			
	PR [rok]	p	HM [rok]	DM [rok]	PR [rok]	p	HM [rok]	DM [rok]	PR [rok]	p	HM [rok]	DM [rok]
naftalen	15,5	0,411	4,6	-11,1	26,7	0,597	5,6	-9,8	14,8	0,333	4,9	-14,3
acenaftylen	4,5	0,010	2,6	18,8	4,6	0,014	2,6	22,5	8,2	0,228	3,1	-13,0
acenaften	21,4	0,421	6,2	-14,7	38,0	0,629	7,5	-12,3	14,5	0,265	5,3	-19,0
fluoren	10,4	0,130	4,5	-34,9	12,2	0,196	4,8	-23,3	8,4	0,053	4,2	-632,6
fenantren	9,3	0,084	4,3	-67,5	10,1	0,123	4,4	-36,6	7,7	0,016	4,2	40,6
antracen	6,2	0,053	3,1	-429,2	6,4	0,072	3,1	-72,0	5,4	0,011	3,1	23,2
fluoranten	13,8	0,244	5,1	-19,9	15,3	0,310	5,2	-16,2	8,6	0,057	4,2	-286,0
pyren	10,3	0,107	4,7	-47,3	10,8	0,137	4,7	-33,4	7,1	0,034	3,7	90,0
benzo(a)antracen	9,0	0,149	3,8	-24,8	9,8	0,207	3,8	-17,5	6,9	0,121	3,1	-25,9
chrysen	-48,8	0,783	7,9	-6,0	-46,4	0,785	7,4	-5,6	7,1	0,086	3,3	-48,9
benzo(b)fluoranten	10,6	0,265	3,9	-13,9	6,5	0,130	2,8	-21,6	8,2	0,153	3,5	-21,9
benzo(k)fluoranten	7,2	0,057	3,6	-239,0	5,0	0,028	2,6	46,5	6,5	0,070	3,1	-76,9
benzo(k)pyren	8,8	0,084	4,1	-63,8	6,2	0,048	3,1	815,7	11,0	0,314	3,7	-11,5
indeno(123cd)pyren	9,8	0,121	4,3	-36,4	9,0	0,122	4,0	-33,3	24,2	0,635	4,7	-7,6
benzo(ghi)perylen	5,9	0,014	3,3	29,0	6,3	0,027	3,4	54,4	38,8	0,743	5,5	-7,7
PCB 28	7,9	<0,001	5,3	15,4	7,5	<0,001	5,1	14,1	7,3	<0,001	5,1	12,7
PCB 52	3,0	<0,001	2,5	3,8	2,9	<0,001	2,4	3,6	3,1	<0,001	2,6	3,8
PCB 101	4,1	<0,001	2,8	7,3	3,8	<0,001	2,6	6,7	4,9	<0,001	3,5	8,6
PCB 118	7,2	0,013	4,0	33,1	5,5	0,002	3,4	14,9	4,9	<0,001	3,6	7,8
PCB 137	2,2	<0,001	1,8	2,8	1,9	<0,001	1,6	2,5	2,6	<0,001	2,2	3,2
PCB 153	3,4	<0,001	2,6	4,9	3,0	<0,001	2,3	4,3	3,6	<0,001	2,9	4,8
PCB 180	2,9	<0,001	2,2	4,2	2,5	<0,001	1,9	3,5	2,9	<0,001	2,3	4,0
α-HCH	5,4	<0,001	3,6	11,2	5,6	0,001	3,6	12,7	14,2	0,064	6,9	-244,1
β-HCH	6,0	0,052	3,0	-703,3	5,4	0,034	2,8	72,1	12,5	0,241	4,7	-18,4
γ-HCH	4,6	<0,001	3,2	7,8	4,6	<0,001	3,2	8,2	7,3	<0,001	4,9	14,0
p,p'-DDE	8,3	0,001	5,3	19,1	6,1	<0,001	4,3	10,9	20,2	0,075	9,6	-193,8
p,p'-DDD	15,1	0,296	5,2	-17,0	8,9	0,076	4,2	-84,1	4,1	<0,001	3,1	6,0
p,p'-DDT	3,2	<0,001	2,3	5,5	2,7	<0,001	2,0	4,3	5,5	<0,001	3,6	11,3
PeCB	8,5	0,013	4,8	40,1	9,2	0,018	5,0	52,2	11,7	0,008	6,8	43,7
HCB	5,6	0,001	3,6	13,0	5,8	0,001	3,6	14,3	7,2	<0,001	5,0	12,8

5. Proložení trendu

PCB.52

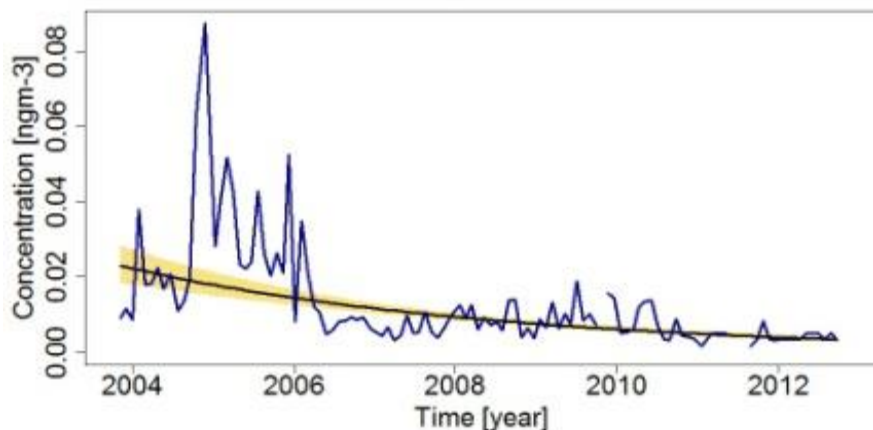


$$c = c_0 \cdot e^{-0,232 \cdot t} \quad T_{1/2} = 2,99 \text{ roku}$$

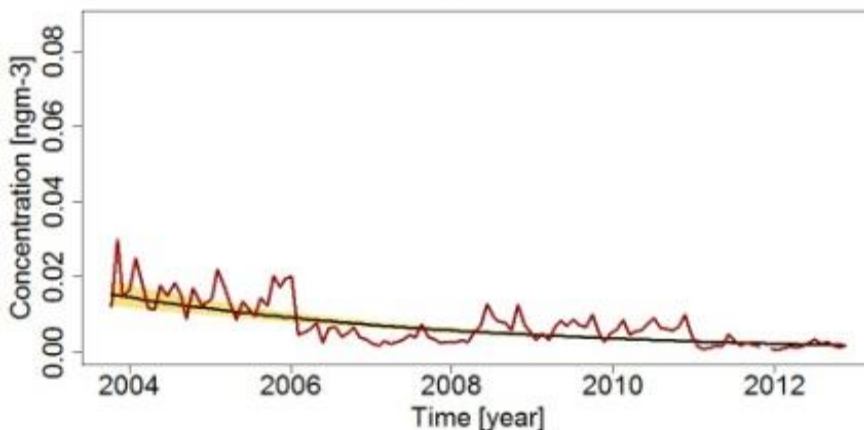
$$c = c_0 \cdot e^{-0,242 \cdot t} \quad T_{1/2} = 2,87 \text{ roku}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-0,224 \cdot t} \quad T_{1/2} = 3,10 \text{ roku}$$

PCB.52

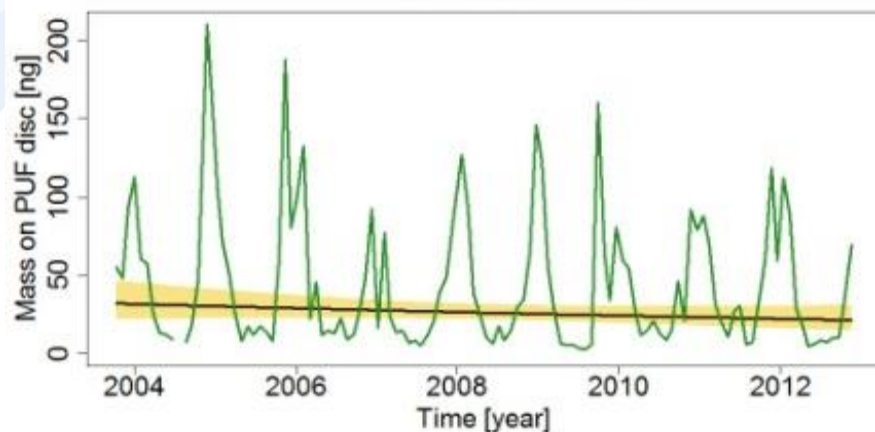


PCB.52



5. Proložení trendu

acenaphtene

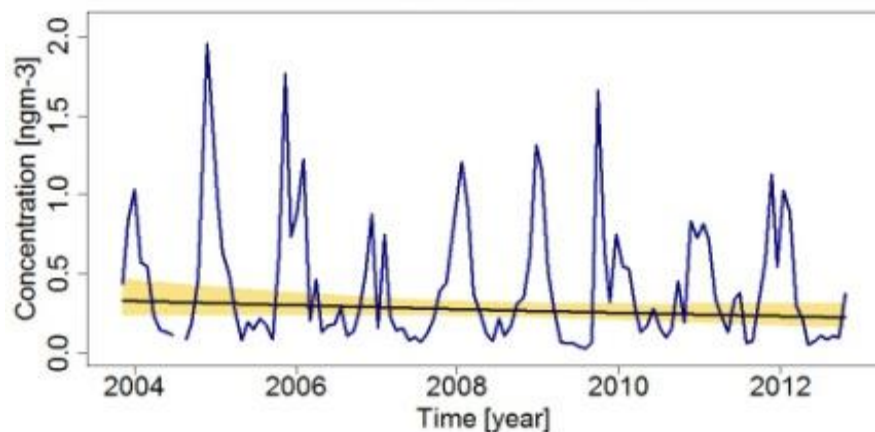


$$c = c_0 \cdot e^{-0,032 \cdot t} \quad T_{1/2} = 21,4 \text{ roku}$$

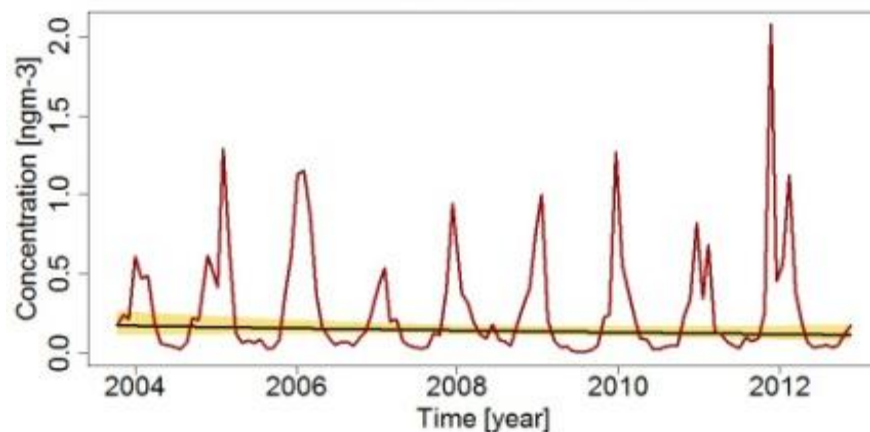
$$c = c_0 \cdot e^{-0,018 \cdot t} \quad T_{1/2} = 38,0 \text{ roku}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-0,048 \cdot t} \quad T_{1/2} = 14,5 \text{ roku}$$

acenaphtene

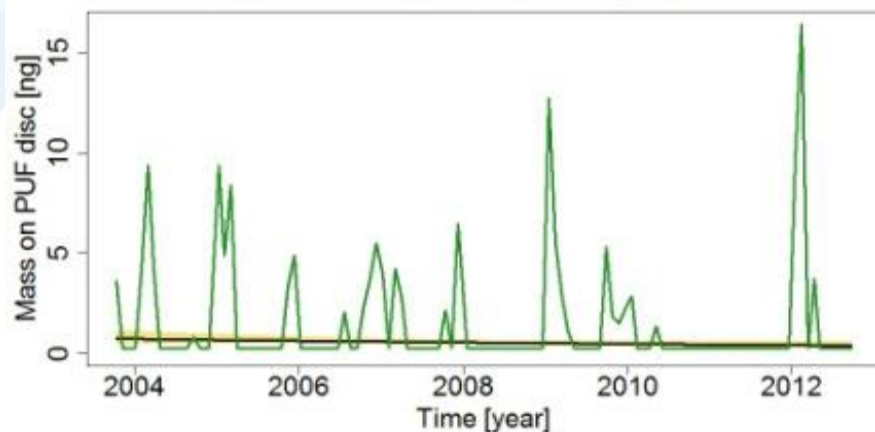


acenaphtene



5. Proložení trendu

indeno.123cd.pyrene

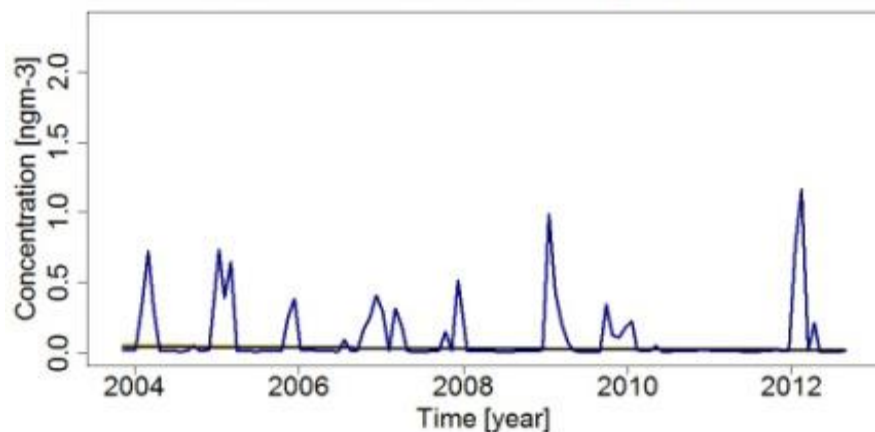


$$c = c_0 \cdot e^{-0,071 \cdot t} \quad T_{1/2} = 9,83 \text{ roku}$$

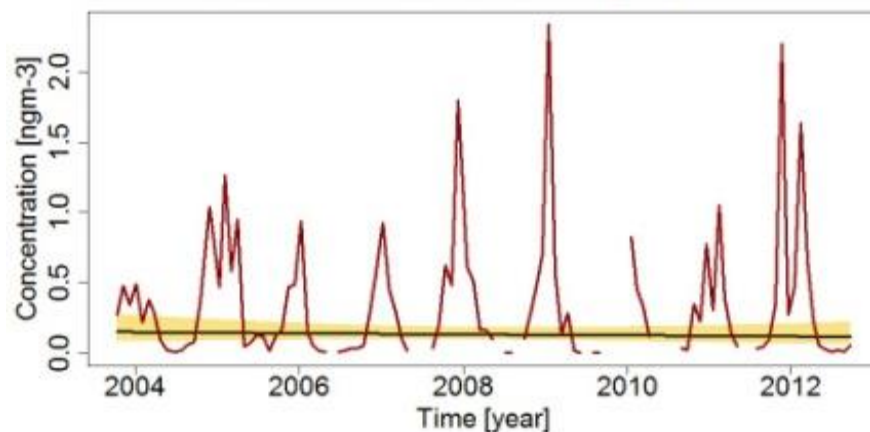
$$c = c_0 \cdot e^{-0,077 \cdot t} \quad T_{1/2} = 9,02 \text{ roku}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-0,029 \cdot t} \quad T_{1/2} = 24,1 \text{ roku}$$

indeno.123cd.pyrene



indeno.123cd.pyrene



5. Závěr

- U žádné ze skupin nemá přepočítání pasivních dat na vzdušné koncentrace za použití modelu GAPS významný vliv na výsledky.
- Téměř ve všech případech jsou výsledné trendy pasivního vzorkování uvnitř 95% intervalu spolehlivosti trendů aktivního vzorkování.
- V případě PCB lze označit obě metody za zastupitelné, výpočet trendů je možný z primárních (i přepočtených) pasivních dat.
- V případě OCP a těžších PAH jsou poločasy rozpadu pro pasivní trendy podhodnocené (ukazují rychlejší rozklad) – pasivní vzorkovače buď otupily krátkodobé horní extrémy v posledních dvou letech období, nebo dochází ke zkreslení rozdělovacího koeficientu vzduch – částice (nahodnocování vzduchu u vyšších koncentrací).
- V případě lehčích PAH jsou poločasy rozpadu pro pasivní trendy nadhodnocené (ukazují pomalejší rozklad). ?

Děkuji za pozornost

Jiří Kalina

RECETOX

kalina@recetox.muni.cz